

日本国特許庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日

Date of Application:

1998年 8月25日

出願番号

Application Number:

平成10年特許願第238614号

出願人

Applicant(s):

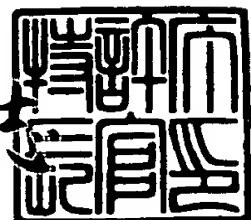
大日本印刷株式会社



1999年 4月23日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

佐山 建



出証番号 出証特平11-3024831

【書類名】 特許願  
【整理番号】 DN98803U  
【提出日】 平成10年 8月25日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 G09F 9/00  
【発明の名称】 体積ホログラム積層体、および体積ホログラム積層体作  
製用ラベル  
【請求項の数】 11  
【発明者】  
【住所又は居所】 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株  
式会社内  
【氏名】 大滝 浩幸  
【発明者】  
【住所又は居所】 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株  
式会社内  
【氏名】 植田 健治  
【特許出願人】  
【識別番号】 000002897  
【氏名又は名称】 大日本印刷株式会社  
【代理人】  
【識別番号】 100095120  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 内田 亘彦  
【選任した代理人】  
【識別番号】 100088041  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 阿部 龍吉  
【選任した代理人】  
【識別番号】 100092495

【弁理士】

【氏名又は名称】 蛭川 昌信

【選任した代理人】

【識別番号】 100092509

【弁理士】

【氏名又は名称】 白井 博樹

【選任した代理人】

【識別番号】 100095980

【弁理士】

【氏名又は名称】 菅井 英雄

【選任した代理人】

【識別番号】 100094787

【弁理士】

【氏名又は名称】 青木 健二

【選任した代理人】

【識別番号】 100097777

【弁理士】

【氏名又は名称】 薩澤 弘

【選任した代理人】

【識別番号】 100091971

【弁理士】

【氏名又は名称】 米澤 明

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 平成10年特許願第 97345号

【出願日】 平成10年 4月 9日

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 平成10年特許願第216869号

【出願日】 平成10年 7月31日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 014926

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9004649

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 体積ホログラム積層体、および体積ホログラム積層体作製用ラベル

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材上に、第1粘着剤層、体積ホログラム層、第2粘着剤層、表面保護フィルムが順次積層された体積ホログラム積層体において、該第1及び／又は第2粘着剤層中に体積ホログラム層に対する記録波長シフト物質を含有させ、該記録波長シフト物質の層間で移動、または移動させないことにより体積ホログラム層に記録されたホログラム記録の再生波長を制御したことを特徴とする体積ホログラム積層体。

【請求項2】 基材上に、第1粘着剤層、体積ホログラム層、第2粘着剤層、表面保護フィルムが順次積層された体積ホログラム積層体において、第1粘着剤層、または第2粘着剤層のいずれか一方に体積ホログラム層に対する記録波長シフト物質を含有させる共に、該記録波長シフト物質を他方の粘着剤層には含有させず、記録波長シフト物質の層間での移動により、体積ホログラム層に記録されたホログラム記録の再生波長を制御したことを特徴とする体積ホログラム積層体。

【請求項3】 基材上に、第1粘着剤層、体積ホログラム層、第2粘着剤層、表面保護フィルムが順次積層された体積ホログラム積層体において、第1粘着剤層および第2粘着剤層に体積ホログラム層に対する記録波長シフト物質を含有させ、体積ホログラム層とにおいて記録波長シフト物質の移動を生じないものとしたことを特徴とする体積ホログラム積層体。

【請求項4】 基材上に、第1粘着剤層、体積ホログラム層、第2粘着剤層、表面保護フィルムが順次積層された体積ホログラム積層体において、第1粘着剤層と体積ホログラム層の間、または第2粘着剤層と体積ホログラム層の間のいずれか一方に記録波長シフト用フィルムを介在させると共に、該記録波長シフト用フィルムを介在させていない粘着剤層には体積ホログラム層に対する記録波長シフト物質を含有させ、該粘着剤層および前記記録波長シフト用フィルムと体積ホログラム層とのそれぞれの層間で記録波長シフト物質を移動、または移動させ

ないことにより、体積ホログラム層に記録されたホログラム記録の再生波長を制御したことを特徴とする体積ホログラム積層体。

【請求項5】 粘着剤層が、使用時に架橋剤を添加し架橋させる二液架橋型粘着剤であることを特徴とする請求項1～請求項4のいずれか1つ記載の体積ホログラム積層体。

【請求項6】 体積ホログラム層が、光重合可能な化合物からなり、ホログラム記録されたものであることを特徴とする請求項1～請求項5のいずれか1つ記載の体積ホログラム積層体。

【請求項7】 記録波長シフト物質が、体積ホログラム層を構成する光重合可能な化合物、可塑剤および界面活性剤、または、粘着付与剤、ポリアルキレングリコールの少なくとも1種であることを特徴とする請求項1～請求項6のいずれか1つ記載の体積ホログラム積層体。

【請求項8】 剥離シート上に、第1粘着剤層、体積ホログラム層、第2粘着剤層、表面保護フィルムが順次積層され、該第1及び／又は第2粘着剤層中に体積ホログラム層に対する記録波長シフト物質を含有させ、該記録波長シフト物質の層間で移動、または移動させないことにより体積ホログラム層に記録されたホログラム記録の再生波長を制御したものであることを特徴とする体積ホログラム積層体作製用ラベル。

【請求項9】 剥離シート上に、第1粘着剤層、体積ホログラム層、第2粘着剤層、表面保護フィルムが順次積層され、第1粘着剤層、または第2粘着剤層のいずれか一方に体積ホログラム層に対する記録波長シフト物質を含有させる共に、該記録波長シフト物質を他方の粘着剤層には含有させず、記録波長シフト物質の層間での移動により、体積ホログラム層に記録されたホログラム記録の再生波長を制御したものであることを特徴とする体積ホログラム積層体作製用ラベル。

【請求項10】 剥離シート上に、第1粘着剤層、体積ホログラム層、第2粘着剤層、表面保護フィルムが順次積層され、第1粘着剤層および第2粘着剤層に体積ホログラム層に対する記録波長シフト物質を含有させ、体積ホログラム層とにおいて記録波長シフト物質の移動を生じないものとしたものであることを特

徴とする体積ホログラム積層体作製用ラベル。

【請求項11】 剥離シート上に、第1粘着剤層、体積ホログラム層、第2粘着剤層、表面保護フィルムが順次積層され、第1粘着剤層と体積ホログラム層の間、または第2粘着剤層と体積ホログラム層の間のいずれか一方に記録波長シフト用フィルムを介在させると共に、該記録波長シフト用フィルムを介在させていない粘着剤層には体積ホログラム層に対する記録波長シフト物質を含有させ、該粘着剤層および前記記録波長シフト用フィルムと体積ホログラム層とのそれぞれの層間で記録波長シフト物質を移動、または移動させないことにより、体積ホログラム層に記録されたホログラム記録の再生波長を制御したものであることを特徴とする体積ホログラム積層体作製用ラベル。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、再生波長の制御を可能とする体積ホログラム積層体及び体積ホログラム積層体作製用ラベルであって、単色、またはフルカラーのホログラム体や液晶光学素子におけるカラーフィルタとして適した体積ホログラム積層体及び体積ホログラム積層体作製用ラベルに関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、体積ホログラム積層体は、一般に、基材上に粘着剤層、体積ホログラム層、粘着剤層、透明保護フィルムの順に積層された構成を有し、基材である身分証明書等に体積ホログラム層に顔画像を記録したり、また、液晶光学素子におけるカラーフィルタとしての適用が進められているが、記録された色みに対して、実際にホログラムから再生される画像情報の色みが一致しない等の問題が生じている。特に、フルカラーのホログラム体や液晶光学素子におけるカラーフィルタへの適用に際しては、その再生波長が記録波長とできるだけ一致していることが望まれている。

【0003】

また、再生波長を撮影波長と一致させる場合のみならず、所望の再生波長を、

撮影波長よりずらしたい場合等にあっては、再生波長を制御し、任意に設定できることが望まれている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、所望の再生波長を制御し、任意に設定できる体積ホログラム積層体および体積ホログラム積層体作製用ラベルの提供を課題とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明の第1の体積ホログラム積層体は、基材上に、第1粘着剤層、体積ホログラム層、第2粘着剤層、表面保護フィルムが順次積層された体積ホログラム積層体において、該第1及び／又は第2粘着剤層中に体積ホログラム層に対する記録波長シフト物質を含有させ、該記録波長シフト物質の層間で移動、または移動させないことにより体積ホログラム層に記録されたホログラム記録の再生波長を制御したことを特徴とする。

【0006】

本発明の第2の体積ホログラム積層体は、基材上に、第1粘着剤層、体積ホログラム層、第2粘着剤層、表面保護フィルムが順次積層された体積ホログラム積層体において、第1粘着剤層、または第2粘着剤層のいずれか一方に体積ホログラム層に対する記録波長シフト物質を含有させる共に、該記録波長シフト物質を他方の粘着剤層には含有させず、記録波長シフト物質の層間での移動により、体積ホログラム層に記録されたホログラム記録の再生波長を制御したことを特徴とする。

【0007】

本発明の第3の体積ホログラム積層体は、基材上に、第1粘着剤層、体積ホログラム層、第2粘着剤層、表面保護フィルムが順次積層された体積ホログラム積層体において、第1粘着剤層および第2粘着剤層に体積ホログラム層に対する記録波長シフト物質を含有させ、体積ホログラム層とにおいて記録波長シフト物質の移動を生じないものとしたことを特徴とする。

【0008】

本発明の第4の体積ホログラム積層体は、基材上に、第1粘着剤層、体積ホログラム層、第2粘着剤層、表面保護フィルムが順次積層された体積ホログラム積層体において、第1粘着剤層と体積ホログラム層の間、または第2粘着剤層と体積ホログラム層の間のいずれか一方に記録波長シフト用フィルムを介在させると共に、該記録波長シフト用フィルムを介在させていない粘着剤層には体積ホログラム層に対する記録波長シフト物質を含有させ、該粘着剤層および前記記録波長シフト用フィルムと体積ホログラム層とのそれぞれの層間で記録波長シフト物質を移動、または移動させないことにより、体積ホログラム層に記録されたホログラム記録の再生波長を制御したことを特徴とする。

【0009】

上記の粘着剤層が、使用時に架橋剤を添加し架橋させる二液架橋型粘着剤であることを特徴とする。

【0010】

上記の体積ホログラム層が、光重合可能な化合物からなり、ホログラム記録されたものであることを特徴とする。

【0011】

上記の記録波長シフト物質が、体積ホログラム層を構成する光重合可能な化合物、可塑剤および界面活性剤、または、粘着付与剤、ポリアルキレンジリコールの少なくとも1種であることを特徴とする。

【0012】

本発明の第1の体積ホログラム積層体作製用ラベルは、剥離シート上に、第1粘着剤層、体積ホログラム層、第2粘着剤層、表面保護フィルムが順次積層され、該第1及び／又は第2粘着剤層中に体積ホログラム層に対する記録波長シフト物質を含有させ、該記録波長シフト物質の層間で移動、または移動させないことにより体積ホログラム層に記録されたホログラム記録の再生波長を制御したものであることを特徴とする。

【0013】

本発明の第2の体積ホログラム積層体作製用ラベルは、剥離シート上に、第1

粘着剤層、体積ホログラム層、第2粘着剤層、表面保護フィルムが順次積層され、第1粘着剤層、または第2粘着剤層のいずれか一方に体積ホログラム層に対する記録波長シフト物質を含有させる共に、該記録波長シフト物質を他方の粘着剤層には含有させず、記録波長シフト物質の層間での移動により、体積ホログラム層に記録されたホログラム記録の再生波長を制御したものであることを特徴とする。

## 【0014】

本発明の第3の体積ホログラム積層体作製用ラベルは、剥離シート上に、第1粘着剤層、体積ホログラム層、第2粘着剤層、表面保護フィルムが順次積層され、第1粘着剤層および第2粘着剤層に体積ホログラム層に対する記録波長シフト物質を含有させ、体積ホログラム層とにおいて記録波長シフト物質の移動を生じないものとしたものであることを特徴とする。

## 【0015】

本発明の第4の体積ホログラム積層体作製用ラベルは、剥離シート上に、第1粘着剤層、体積ホログラム層、第2粘着剤層、表面保護フィルムが順次積層され、第1粘着剤層と体積ホログラム層の間、または第2粘着剤層と体積ホログラム層の間のいずれか一方に記録波長シフト用フィルムを介在させると共に、該記録波長シフト用フィルムを介在させていない粘着剤層には体積ホログラム層に対する記録波長シフト物質を含有させ、該粘着剤層および前記記録波長シフト用フィルムと体積ホログラム層とのそれぞれの層間で記録波長シフト物質を移動、または移動させないことにより、体積ホログラム層に記録されたホログラム記録の再生波長を制御したものであることを特徴とする。

## 【0016】

## 【発明の実施の形態】

本発明の第1～第3の体積ホログラム積層体を、図1に断面図で示す。図中、1は体積ホログラム積層体、2は基材、3は第1粘着剤層、4は第2粘着剤層、5は体積ホログラム層、6は表面保護フィルムである。また、本発明の第4の体積ホログラム積層体を、図2に断面図で示す。図中、7は記録波長シフト用フィルムを示し、図1と同一符号は同一内容を示す。

## 【0017】

本発明の第1～第4の体積ホログラム積層体における基材2は、紙、合成紙、合成樹脂や金属からなるフィルムやシートを用いることができ、受験票の如きシート状、またIDカードのようなカード形状、また、パスポートのような小冊子等さまざまな形態をとることができ、顔写真、風景等を単色又はフルカラーでホログラム記録した体積ホログラム体が貼着する基材とされる。また、液晶表示素子のカラーフィルタとする場合には、液晶セルにおけるガラス基板や電極層が基材となる。

## 【0018】

また、本発明の第1～第4の体積ホログラム積層体は、図1、図2においては、基材2上に第1粘着剤層3を介して体積ホログラム層5を積層した構成を図示するが、基材2上に体積ホログラム層5を両面粘着テープを介して積層した構造としてもよい。

## 【0019】

体積ホログラム層5は、支持体フィルム上に体積ホログラム記録材料を塗布した後、物体からの光の波面に相当する干渉縞が透過率変調、屈折率変調の形で層内に記録されたもので、複製に際しても、体積ホログラム原版を密着させて露光現像することにより容易に作製できるものである。

## 【0020】

体積ホログラム層5は、マトリックスポリマー、光重合可能な化合物、光重合開始剤、増感色素、および必要に応じて添加される可塑剤、界面活性剤からなる乾式の体積位相型ホログラム記録用途の感光性材料である。

## 【0021】

光重合可能な化合物としては、後述するような1分子中に少なくとも1個のエチレン性不飽和結合を有する光重合、光架橋可能なモノマー、オリゴマー、プレポリマー、及び、それらの混合物が挙げられ、例えば不飽和カルボン酸、及びその塩、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アルコール化合物とのエステル、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミド結合物が挙げられる。

## 【0022】

不飽和カルボン酸のモノマーの具体例としてはアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸、及びそれらのハロゲン置換不飽和カルボン酸、例えば、塩素化不飽和カルボン酸、臭素化不飽和カルボン酸、フッ素化不飽和カルボン酸等が挙げられる。不飽和カルボン酸の塩としては前述の酸のナトリウム塩及びカリウム塩等がある。

## 【0023】

また、脂肪族多価アルコール化合物と不飽和カルボン酸とのエステルのモノマーの具体例としては、アクリル酸エステルとして、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、1, 3-ブタンジオールジアクリレート、テトラメチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリ（アクリロイルオキシプロピル）エーテル、トリメチロールエタントリアクリレート、ヘキサンジオールジアクリレート、1, 4-シクロヘキサンジオールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールジアクリレート、ジペンタエリスリトールトリアクリレート、ソルビトールトリアクリレート、ソルビトールテトラアクリレート、ソルビトールペンタアクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、ソルビトールトリアクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、トリ（アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、ポリエステルアクリレートオリゴマー、2-フェノキシエチルアクリレート、2-フェノキシエチルメタクリレート、フェノールエトキシレートモノアクリレート、2-(p-クロロフェノキシ)エチルアクリレート、p-クロロフェニルアクリレート、フェニルアクリレート、2-フェニルエチルアクリレート、ビスフェノールAの(2-アクリルオキシエチル)エーテル、エトキシ化されたビスフェノールAジアクリレート、2-(1-ナフチルオキシ)エチルアクリレート、o-ビフェニルメタクリレート、o-ビフェニルアクリレートなどである。

## 【0024】

メタクリル酸エステルとしては、テトラメチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブタンジオールジメタクリレート、ヘキサンジオールジメタクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールジメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、ソルビトールトリメタクリレート、ソルビトールテトラメタクリレート、ビス-[p-(3-メタクリルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)フェニル]ジメチルメタン、ビス-[p-(アクリルオキシエトキシフェニル)ジメチルメタン、2, 2-ビス(4-メタクリロイルオキシフェニル)プロパン、メタクリル酸-2-ナフチル等がある。

## 【0025】

イタコン酸エステルとしてはエチレングリコールジイタコネート、プロピレングリコールジイタコネート、1, 3-ブタンジオールジイタコネート、1, 4-ブタンジオールジイタコネート、テトラメチレングリコールジイタコネート、ペンタエリスリトールジイタコネート、ソルビトールテライタコネート等が挙げられる。

## 【0026】

クロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジクロトネート、テトラメチレングリコールジクロトネート、ペンタエリスリトールジクロトネート、ソルビトールテトラクロトネート等が挙げられる。

## 【0027】

イソクロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジイソクロトネート、ペンタエリスリトールジイソクロトネート、ソルビトールテライソクロトネート等が挙げられる。

## 【0028】

マレイン酸エステルとしては、エチレングリコールジマレート、トリエチレン

グリコールジマレート、ペンタエリスリトールジマレート、ソルビトールテトラマレート等が挙げられる。

## 【0029】

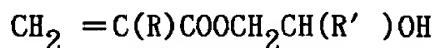
ハロゲン化不飽和カルボン酸としては、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルアクリレート、1H, 1H, 2H, 2H-ヘプタデカフルオロデシルアクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルメタクリレート、1H, 1H, 2H, 2H-ヘプタデカフルオロデシルメタクリレート、メタクリル酸-2, 4, 6-トリプロモフェニル、ジプロモネオペンチルジメタクリレート（商品名：NKエステルDBN、新中村化学工業（株）製）、ジプロモプロピルアクリレート（商品名：NKエステルA-DBP、新中村化学工業（株）製）、ジプロモプロピルメタクリレート（商品名：NKエステルDBP、新中村化学工業（株）製）、メタクリル酸クロライド、メタクリル酸-2, 4, 6-トリクロロフェニル、p-クロロスチレン、メチル-2-クロロアクリレート、エチル-2-クロロアクリレート、n-ブチル-2-クロロアクリレート、トリプロモフェノールアクリレート、テトラプロモフェノールアクリレート等が挙げられる。

## 【0030】

また、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミドのモノマーの具体例としてはメチレンビスアクリルアミド、メチレンビスマタクリルアミド、1, 6-ヘキサメチレンビスアクリルアミド、1, 6-ヘキサメチレンビスマタクリルアミド、ジェチレントリアミントリスアクリルアミド、キシリレンビスマタクリルアミド、キシリレンビスマタクリルアミド、N-フェニルメタクリルアミド、ダイアセトンアクリルアミド等が挙げられる。

## 【0031】

その他の例としては、特公昭48-41708号公報に記載された分子に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物、下記一般式



（式中R、R'は水素或いはメチル基を表す。）

で示される水酸基を含有するビニルモノマーを付加させた分子中に2個以上の重合性ビニル基を含有するビニルウレタン化合物等が挙げられる。

## 【0032】

また、特開昭51-37193号公報に記載されたウレタンアクリレート類、特開昭48-64183号公報、特公昭49-43191号公報、特公昭52-30490号公報にそれぞれ記載されているようなポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と（メタ）アクリル酸等の多官能性のアクリレートやメタクリレートを挙げることができる。

## 【0033】

さらに、日本接着協会誌V o 1. 20、N o 7、300~308頁に光硬化性モノマー及びオリゴマーとして紹介されているものも使用することができる。

## 【0034】

その他、鱗を含むモノマーとしてはモノ（2-アクリロイロキシエチル）アシッドフォスフェート（商品名：ライトエステルPA、共栄社油脂化学工業（株）製）、モノ（2-メタクリロイキエチル）アシッドフォスフェート（商品名：ライトエステルPM、共栄社油脂化学工業（株）製）が挙げられ、またエポキシアクリレート系である商品名：リポキシVR-60（昭和高分子（株）製）、商品名：リポキシVR-90（昭和高分子（株）製）等が挙げられる。

## 【0035】

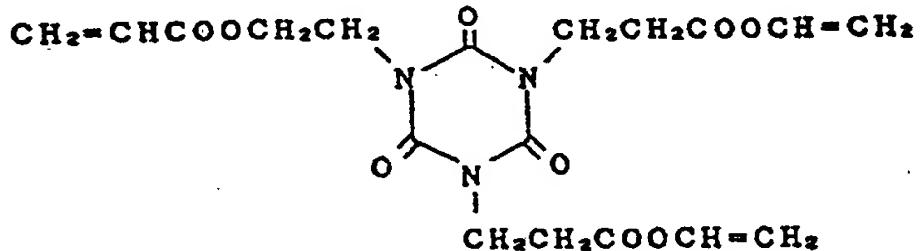
また、商品名：NKエステルM-230G（新中村化学工業（株）製）、商品名：NKエステル23G（新中村化学工業（株）製）も挙げられる。

## 【0036】

更に、下記の構造式を有するトリアクリレート類、

## 【0037】

## 【化1】

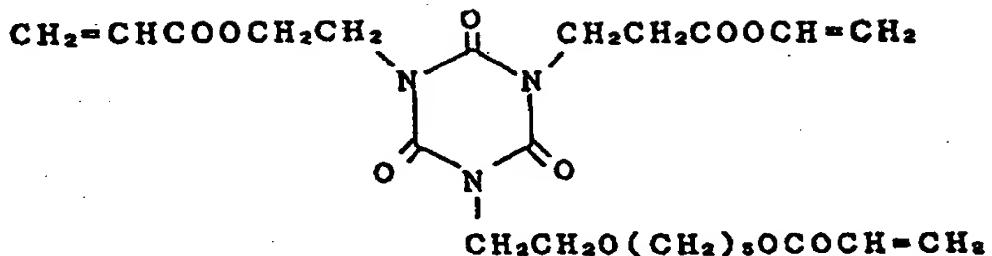


## 【0038】

(東亜合成化学工業(株) 製、商品名、アロニックス M-315)

## 【0039】

## 【化2】



## 【0040】

(東亜合成化学工業(株) 製、商品名、アロニックス M-325)、また、2', 2' - ビス(4-アクリロキシ・ジエトキシフェニル)プロパン(新中村化学(株) 製、商品名、NKエステル A-BPE-4)、テトラメチロールメタンテトラアクリレート(新中村化学(株) 製、商品名、NKエステル A-TMMT)等が挙げられる。

## 【0041】

また、必要に応じて添加される可塑剤としては、エチレン glycole、ジエチレン glycole、トリエチレン glycole、テトラエチレン glycole、グリセリン、トリメチロールプロパン等の多価アルコール類、およびこれらの多価アルコールの末端ヒドロキシル基がエーテル化、アセチル化等によりブロックされた誘導体、重量平均分子量200~2,000、好ましくは200~600のポリエチレン glycole、重量平均分子量300~2,000、好ましくは300~1000のポリプロピレン glycole等のポリアルキレン glycole類、フタル酸ジメチル(DMP)、フタル酸ジエチル(DEP)、フタル酸ジブチル(DBP)、フタル酸ヘプチルノニル(HNP)、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル(DOP)、フタル酸ジ-n-オクチル(DNOP)、フタル酸ジ-i-オクチル(DCapP)、フタル酸(79アルキル)(D79P)、フタル酸ジ-i-デシル(DIDP)、フタル酸ジトリデシル(DTDP)、フタル酸ジシクロヘキシル(DCHP)、フタル酸ブチルベンジル(BDP)、エチルフタリルエチル

グリコレート（E P E G）、ブチルフタリルブチルグリコレート（B P B G）等のフタル酸エステル系可塑剤、アジピン酸ージー2-エチルヘキシル（D O A）、アジピン酸ージー（メチルシクロヘキシル）、アジピン酸ジイソデシル（D I D A）、アゼライン酸ージー $n$ -ヘキシル（D N H Z）、アゼライン酸ージー2-エチルヘキシル（D O Z）、セバシン酸ジブチル（D B S）、セバシン酸ジー2-エチルヘキシル（D O S）等の脂肪族二塩基酸エステル系可塑剤、クエン酸トリエチル（T E C）、クエン酸トリブチル（T B C）、アセチルクエン酸トリエチル（A T E C）、アセチルクエン酸トリブチル（A T B C）等のクエン酸エステル系可塑剤、エポキシ化大豆油等のエポキシ系可塑剤、リン酸トリブチル（T B P）、リン酸トリフェニル（T P P）、リン酸トリクレジル（Y C P）、リン酸トリプロピレングリコール等のリン酸エステル系可塑剤等のポリエステル系可塑剤等が挙げられる。

#### 【0042】

次に、開始剤系における光重合開始剤としては、1, 3-ジ（t-ブチルジオキシカルボニル）ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4'-テトラキス（t-ブチルジオキシカルボニル）ベンゾフェノン、N-フェニルグリシン、2, 4, 6-トリス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、3-フェニル-5-イソオキサゾロン、2-メルカプトベンズイミダゾール、また、イミダゾール二量体類等が例示される。光重合開始剤は、記録されたホログラムの安定化の観点から、ホログラム記録後に分解処理されるのが好ましい。例えば有機過酸化物系にあっては紫外線照射することにより容易に分解されるので好ましい。

#### 【0043】

増感色素としては、350~600 nmに吸収光を有するチオピリリウム塩系色素、メロシアニン系色素、キノリン系色素、スチリルキノリン系色素、ケトクマリン系色素、チオキサンテン系色素、キサンテン系色素、オキソノール系色素、シアニン染料、ローダミン染料、チオピリリウム塩系色素、ピリリウムイオン系色素、ジフェニルヨードニウムイオン系色素等が例示される。なお、350 nm以下、または600 nm以上の波長領域に吸収光を有する増感色素であってもよい。

## 【0044】

マトリックス・ポリマーとしては、ポリメタアクリル酸エステル又はその部分加水分解物、ポリ酢酸ビニル又はその加水分解物、ポリビニルアルコールまたはその部分アセタール化物、トリアセチルセルロース、ポリイソプレン、ポリブタジエン、ポリクロロプロレン、シリコーンゴム、ポリスチレン、ポリビニルブチラール、ポリクロロプロレン、ポリ塩化ビニル、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリブロピレン、ポリ-N-ビニルカルバゾール又はその誘導体、ポリ-N-ビニルピロリドン又はその誘導体、スチレンと無水マレイン酸の共重合体またはその半エステル、アクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸、メタクリル酸エステル、アクリルアミド、アクリルニトリル、エチレン、プロピレン、塩化ビニル、酢酸ビニル等の共重合可能なモノマー群の少なくとも1つを重合成分とする共重合体等、またはそれらの混合物が用いられる。好ましくはポリイソプレン、ポリブタジエン、ポリクロロプロレン、ポリビニルアルコール、またポリビニルアルコールの部分アセタール化物であるポリビニルアセタール、ポリビニルブチラール、ポリ酢酸ビニル、エチレン-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体等、またはそれらの混合物が挙げられる。

## 【0045】

記録されたホログラムの安定化工程として加熱によるモノマー移動の工程があるが、そのためにはこれらのマトリックス・ポリマーは、好ましくはガラス転移温度が比較的低く、モノマー移動を容易にするものが必要である。

## 【0046】

光重合可能な化合物は、バインダー樹脂100重量部に対して10重量部～1000重量部、好ましくは10重量部～100重量部の割合で使用される。

## 【0047】

光重合開始剤は、バインダー樹脂100重量部に対して1重量部～10重量部、好ましくは5重量部～10重量部の割合で使用される。

## 【0048】

増感色素は、バインダー樹脂100重量部に対して0.01重量部～1重量部、好ましくは0.01重量部～0.5重量部の割合で使用される。

## 【0049】

その他、感光性材料成分としては、各種の非イオン系界面活性剤、陽イオン系界面活性剤、陰イオン系界面活性剤が挙げられる。

## 【0050】

これらのホログラム記録材料は、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロルベンゼン、テトラヒドロフラン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、酢酸エチル、1, 4-ジオキサン、1, 2-ジクロロエタン、ジクロルメタン、クロロホルム、メタノール、エタノール、イソプロパノール等、またはそれらの混合溶剤を使用し、固型分15%~25%の塗布液とされる。ホログラム記録層の厚みとしては、0.1μm~50μm、好ましくは5μm~20μmである。

## 【0051】

このような、ホログラム記録材料としては、例えばデュポン社製のオムニデックス352、706が挙げられる。

## 【0052】

次に、粘着剤層3、4について説明する。粘着剤層としては、アクリル樹脂、アクリル酸エステル樹脂、またはこれらの共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、天然ゴム、カゼイン、ゼラチン、ロジンエステル、テルペン樹脂、フェノール系樹脂、スチレン系樹脂、クロマンインデン樹脂、ポリビニルエーテル、シリコーン樹脂等、また、アルファーサノアクリレート系、シリコーン系、マレイミド系、スチロール系、ポリオレフィン系、レゾルシノール系、ポリビニルエーテル系、シリコーン系接着剤が挙げられる。また、粘着剤層が、使用時にイソシアネート系架橋剤、金属キレート系架橋剤等を添加して架橋する、所謂二液架橋型粘着剤を使用して形成されることもできる。また、粘着剤層としてヒートシール剤を使用してもよく、例えばエチレン-酢酸ビニル共重合樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエチレン樹脂、エチレン-イソブチルアクリレート共重合樹脂、ブチラール樹脂、ポリ酢酸ビニル及びその共重合樹脂、セルロース誘導体、ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリビニルエーテル樹脂、ポリウレ

タン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリプロピレン樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、SBS、SIS、SEBS、SEPS等の熱可塑性エラストマー、又は反応ホットメルト系樹脂等が挙げられる。粘着剤層の厚みとしては、4 μm～20 μmとするとよい。

#### 【0053】

体積ホログラムにあっては、ホログラム記録された色みに対して、経時と共に実際にホログラムから再生される画像情報の色みが相違することがあるが、その原因として、体積ホログラム層に隣接する粘着剤層から体積ホログラム層を膨潤させ、ホログラム記録を変動させる物質がブリードしたり、浸透したりすることがある。そして、体積ホログラム層の膨潤により、ホログラム記録が長波長側にシフトしたり、また、隣接する粘着剤層にホログラム記録を変動させる物質が含有されていない場合には、体積ホログラム層に含有される移動成分が、逆に隣接する粘着剤層へ移行し、この結果、体積ホログラム層が収縮し、短波長側にシフトしたりする。また、移動成分を含有する体積ホログラム層は、それ自体、経時にこれらの化合物が体積ホログラム層からの離脱により少なくなり、短波長側にその再生波長がシフトする。

#### 【0054】

そのため、本発明の第1の体積ホログラム積層体においては、体積ホログラム層に含有される移動成分と同様の記録波長シフト物質を移動成分として予め粘着剤層にも含有させ、体積ホログラム層における移動成分の変動を抑えることにより、記録波長との差の少ない再生波長を得ることができ、また、粘着剤層における移動成分量の含有量を調整することにより再生波長を所望の再生波長に制御することを可能とするものである。

#### 【0055】

また、本発明の第2の体積ホログラム積層体は、第1粘着剤層、または第2粘着剤層のいずれか一方に記録波長シフト物質を移動成分として含有させる共に、他方の粘着剤層には記録波長シフト物質を含有させず、体積ホログラム層からの移動成分を受入れる粘着剤層とすることにより、体積ホログラム層における移動成分の含有量の変動を抑えることができ、これにより、記録波長との差の少ない

再生波長を得ることができ、また、粘着剤層における移動成分量の含有量を調整することにより再生波長を所望の再生波長に制御することを可能とするものである。

#### 【0056】

また、本発明の第3の体積ホログラム積層体は、第1粘着剤層および第2粘着剤層と体積ホログラム層において、移動成分の含有量をバランスさせ、移動を生じないものとすることにより、記録波長との差の少ない再生波長を得ることができるものである。

#### 【0057】

また、本発明の第4の体積ホログラム積層体は、記録波長シフト用フィルムを第1粘着剤層と体積ホログラム層の間、または第2粘着剤層と体積ホログラム層の間のいずれか一方に介在させると共に、該記録波長シフト用フィルムを介在させていない粘着剤層には体積ホログラム層に対する記録波長シフト物質を含有させ、該粘着剤層および前記記録波長シフト用フィルムと体積ホログラム層とのそれぞれの層間での記録波長シフト物質の移動、または移動を生じさせることにより、体積ホログラム層に記録されたホログラム記録の再生波長を記録波長との差の少ない再生波長を得ることができ、また、粘着剤層における移動成分量の含有量を調整することにより再生波長を所望の再生波長に制御することを可能とするものである。

#### 【0058】

即ち、本発明は、単に、記録波長と再生波長との差を少なくするのみならず、粘着剤層に添加する光重合可能な化合物や可塑剤の量を調整することにより、再生波長を制御することを可能とする。

#### 【0059】

次に、粘着剤層、記録波長シフト用フィルムにおける記録波長シフト物質について説明する。本発明において、粘着剤層に添加される記録波長シフト物質である移動成分としては、体積ホログラム層の構成材料として記載した光重合可能な化合物や可塑剤等が挙げられるが、これらの移動成分は体積ホログラム層の構成成分と同一でも相違してもよい。また、移動成分としては、粘着付与剤（タ

ッキファイヤー)、界面活性剤、ポリアルキレングリコール等も挙げられる。

#### 【0060】

粘着付与剤(タッキファイヤー)としては、ガムロジン、トール油ロジン、ウッドロジン、水素添加ロジン、エステル化ロジン、二量化ロジン、ライム化ロジン等のロジン系タッキファイヤー、 $\alpha$ -ピネン、 $\beta$ -ピネンカンフェル、ジベンテン等の環状テルペンを含むテルペン樹脂、テルペンフェノール樹脂、芳香族変性テルペン等のテルペン系タッキファイヤー、炭素数5の石油留分を重合して得られる炭素数5の合成樹脂系タッキファイヤーで、イソブレン、シクロペンダジエン、1,3-ペンタジエン、1-ペンテンの共重合体、2-ペンテン、ジシクロペンダジエンの共重合体、1,3-ペンタジエン主体の樹脂等の合成樹脂系タッキファイヤー、炭素数6~11の石油留分を重合して得られる炭素数9の合成樹脂系タッキファイヤーで、インデン、スチレン、メチルインデン、 $\alpha$ -メチルスチレンの共重合体等の合成樹脂系タッキファイヤーが例示される。

#### 【0061】

また、粘着剤層に添加される界面活性剤としては、陽イオン系界面活性剤としては第1級アミン塩、第2級アミン塩、第3級アミン塩、第4級アンモニウム塩等、また、陰イオン系界面活性剤としてはカルボン酸塩、硫酸エステル塩、スルホン酸塩、リン酸エステル塩等、両性界面活性剤としては、アミノ酸型両性界面活性剤、ベタイン型両性界面活性剤、非イオン性界面活性剤等が例示される。

#### 【0062】

また、ポリアルキレングリコールとしては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等が例示される。

#### 【0063】

粘着剤層に含有させる記録波長シフト物質である移動成分は、分子量が100~5,000の低分子量成分であり、特に分子量が100~2,000のものを使用するとよい。分子量が100より小さいと揮発性となり好ましくなく、また、5,000を越えると隣接層への移動性が少くなり、添加の目的を達しない可能性がある。

## 【0064】

また、粘着剤層に含有させる記録波長シフト物質は、体積ホログラム層を構成する成分と相溶性を有する物質を選択するのが好ましく、また、体積ホログラム層中に移行して記録された干渉縞を完全に破壊したり、また、記録再生を不能としないものであることが要求される。また、粘着剤層に含有させる記録波長シフト物質である移動成分は、粘着剤層中にその粘着性を損なわない程度に含有されるとよく、20重量%以下とされるとよいが、その含有量は、体積ホログラム層における移動成分の含有量との関係、また、所望する再生波長との関係から適宜設定されるとよい。

## 【0065】

粘着剤層における記録波長シフト物質の含有量と、体積ホログラム層における再生波長との関係については、以下のような実験的手法により定めるとよい。

## 【0066】

(波長シフト量の、光重合可能な化合物添加量依存性)

ホログラム記録フィルム：P E T フィルム／体積ホログラム層／ポリ塩化ビニルフィルム（デュポン社製「Omnidex 706」）

粘着フィルム：下記組成

・アクリル系粘着剤（日本カーバイド社製「ニッセツP E - 118」）	· · · 100重量部
・メチルエチルケトン	· · · 30重量部
・トルエン	· · · 15重量部
・酢酸エチル	· · · 15重量部

に対して、トリメチロールプロパントリアクリレート（TMPTA）の添加量を相違させて添加して種々のTMPTA濃度の粘着剤を調製し、P E T フィルムに乾燥膜厚で15μm塗布し、それぞれ粘着フィルムを作製する。

## 【0067】

まず、ホログラム記録フィルムに488nmの特定波長のアルゴンレーザーでホログラム記録した後、そのポリ塩化ビニルフィルムを剥離し、ホログラム面に粘着フィルムを粘着剤層側から貼着する。

## 【0068】

得られたP E T フィルム／体積ホログラム層／粘着剤層／P E T フィルムについて、実際の加工プロセスにおける条件である140℃で15分間ベイクした後、島津製作所製「UV-2100PC」を使用して、分光透過率を測定し、そのピーク波長を測定し、記録波長488nmからのシフト量（ピーク波長-488nm=△λ）を計算する。

## 【0069】

その測定結果を図3に示す。なお、図3には、T M P T A 濃度を相対値として記載するが、その単位は、 $10^{-4}$ モルであり、アクリル系粘着剤1g当たりの添加量である。図3に示すように、粘着剤層にT M P T A の添加量0のものは、△λはマイナスであり、体積ホログラム層から粘着剤層へ未反応モノマーや可塑剤等が移動し、体積ホログラム層が収縮し短波長側へ再生波長がシフトしたことがわかる。また、T M P T A の添加量が増大すると△λが大となり、再生波長が長波長側にシフトする。

## 【0070】

（波長シフト量の、ポリエチレンゴリコール（P E G）添加量依存性）

ホログラム記録フィルム：P E T フィルム／体積ホログラム層／ポリ塩化ビニルフィルム（デュポン社製「Omnidex 706」）

粘着フィルム：下記組成

・アクリル系粘着剤（日本カーバイド社製「ニッセツP E - 118」）	… 100重量部
・メチルエチルケトン	… 30重量部
・トルエン	… 15重量部
・酢酸エチル	… 15重量部

に対して、種々の分子量のP E Gをアクリル系粘着剤1gに対してそれぞれ $2 \times 10^{-4}$ モル（黒菱形）、 $7 \times 10^{-4}$ モル（黒四角）ずつ添加して粘着剤を調製し、P E T フィルムに乾燥膜厚で15μm塗布し、それぞれ粘着フィルムを作製する。

【0071】

まず、ホログラム記録フィルムに488nmの特定波長のアルゴンレーザーでホログラム記録した後、そのポリ塩化ビニルフィルムを剥離し、ホログラム面に粘着フィルムを粘着剤層側から貼着する。

【0072】

得られたPETフィルム／体積ホログラム層／粘着剤層／PETフィルムについて、実際の加工プロセスにおける条件である140°Cで15分間ベイクした後、島津製作所製「UV-2100PC」を使用して、分光透過率を測定し、そのピーク波長を測定し、記録波長488nmからのシフト量（ピーク波長-488nm=△λ）を計算する。

【0073】

その測定結果を図4に示す。図4に示すように、PEGの分子量が増大するにつれ、また、添加量が増大するにつれ△λが大となり、再生波長が長波長側にシフトすることがわかる。

【0074】

（波長シフト量の、ポリプロピレングリコール（PPG）添加量依存性）

上記のPEG添加量依存性についての実験において、PEGに代えて、PPGを同様に使用し、波長シフト量を測定した。その測定結果を図5に示す。図5に示すように、PPGもPEG同様の効果を示すが、PPGにあって波長を最もシフトさせるには、添加量を同一とすると、分子量が700～1000程度のPPGであることがわかる。

【0075】

（市販粘着フィルムについての測定例）

ホログラム記録フィルム：PETフィルム／体積ホログラム層／ポリ塩化ビニルフィルム（デュポン社製「Omnidex 706」）

粘着フィルム：下記表1の市販粘着フィルム

上記同様にして、ホログラム記録フィルムに粘着剤層を積層し、140°Cで15分間ベイクした後の分光透過率を測定し、そのピーク波長を測定し、記録波長488nmからのシフト量（ピーク波長-488nm=△λ）を計算した結果を

、下記の表1に示す。

## 【0076】

なお、表1には、ホログラム記録フィルムに粘着剤層を積層した直後における分光透過率のピーク波長の測定結果も同時に示し、また、粘着フィルムを貼着しないで、ホログラム記録フィルムについて同様に試験した結果を、「市販粘着フィルムなし」として同時に示す。なお、表中の波長の単位はnmである。

## 【0077】

【表1】

市販粘着フィルム	ピーク後 ピーク波長	$\Delta\lambda$	積層直後 ピーク波長
リンテック社「PLシン」	474.5	-13.5	480
リンテック社「PN15G」	470.5	-17.5	479
ポラテクノ社「AD20」	463.5	-24.5	479
日本カーバイド社「PE118」	470.5	-17.5	479.5
日本カーバイド社「架橋PE118」	470.5	-17.5	479.5
日東電工社「MC2000」	459.5	-28.5	479.5
日東電工社「MC2030」	469	-19	479.5
日東電工社「MC2070」	500	+12	479.5
なし	480	-8	478.5

## 【0078】

なお、表から、ホログラム記録フィルム単独でも、ピーク後では記録波長よりも短波長側にシフトすることがわかる。

## 【0079】

本発明においては、このような測定データをもとに、ホログラム記録フィルムと粘着フィルムとを適宜組合せることにより、記録波長と再生波長との差を少なくすることを可能とし、また、再生波長を所望の波長に制御することも可能とする。

## 【0080】

本発明の第4の体積ホログラム積層体は、図2に示すように、第2粘着剤層4と体積ホログラム層5の間に記録波長シフト用フィルム7を介在させたものである。記録波長シフト用フィルム7は、体積ホログラム層5と第1粘着剤層3との間に設けてもよいものである。

## 【0081】

記録波長シフト用フィルム7は、上述した体積ホログラム層の構成材料において、光重合開始剤や増感剤等の開始剤系を含有させないでフィルム形成されたものであり、体積ホログラム層同様に光重合可能な化合物、可塑剤、界面滑性剤等の移動成分を含有するものである。記録波長シフト用フィルムとしては、デュポン社製の「OMNIDEX CTFフィルム」等の市販されているものが例示されるが、このフィルムはホログラム干渉縞が記録された体積ホログラム層に積層され加熱処理されると、記録波長シフト物質を体積ホログラム層中に拡散させてその中に記録されたホログラム干渉縞の間隔を広げて再生波長を長波長側にシフトさせると共に、回折波長特性を広げる作用を有する。記録波長シフト用フィルム7を設けた場合には、第2粘着剤層4には、移動成分を含有させる必要はないが、体積ホログラム層5と接する第1粘着剤層3には、第1～第3の体積ホログラム積層体同様に記録波長シフト物質を移動成分として含有させるとよい。なお、第1粘着剤層3と体積ホログラム層5との間に記録波長シフト用フィルムを介在させる場合には、第2粘着剤層4に記録波長シフト物質を移動成分として含有させるとよい。

## 【0082】

次に、本発明の体積ホログラム積層体における表面保護フィルム6は、透明性を有し、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリ弗化エチレン系フィルム、ポリ弗化ビニリデンフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、ポリ塩化ビニリデンフィルム、エチレン-ビニルアルコールフィルム、ポリビニルアルコールフィルム、ポリメチルメタクリレートフィルム、ポリエーテルスルホンフィルム、ポリエーテルエーテルケトンフィルム、ポリアミドフィルム、テトラフルオロエチレン-パフルオロアルキルビニルエーテル共重合フィルム、ポリエチレ

ンテレフタレートフィルム等のポリエステルフィルム、ポリイミドフィルム等の樹脂が例示され、膜厚としては $2\text{ }\mu\text{m} \sim 200\text{ }\mu\text{m}$ 、好ましくは $10\text{ }\mu\text{m} \sim 50\text{ }\mu\text{m}$ である。

## 【0083】

体積ホログラム積層体において体積ホログラム層が粘着性を有する場合、基材上に、粘着剤層、体積ホログラム層、表面保護フィルムとする場合がある。表面保護フィルムには、一般に、可塑剤が含有されており、この場合においても、粘着剤層、体積ホログラム層、表面保護フィルムの各層間で移動成分を上記の手法で勘案しそのバランスを調整するとよい。

## 【0084】

なお、図示はしないが、表面保護フィルム上には、表面保護フィルム表面の保護性を高める目的で、必要に応じてハードコート処理が施されてもよい。ハードコート処理は、例えばシリコーン系、含フッ素シリコーン系、メラミンアルキッド系、ウレタンーアクリレート系（紫外線硬化型）等をディッピング塗布、スプレー塗布、ロールコート塗布法により、膜厚 $1\text{ }\mu\text{m} \sim 50\text{ }\mu\text{m}$ 、好ましくは $3\text{ }\mu\text{m} \sim 25\text{ }\mu\text{m}$ に塗布するとよい。

## 【0085】

更に、同様に、図示しないが、表面保護フィルム又はハードコート処理面には、離型処理が施されていてもよい。離型処理は、フッ素系離型剤、シリコーン系離型剤、ステアリン酸塩系離型剤、ワックス系離型剤等をディッピング塗布、スプレー塗布、ロールコート塗布法により行なうとよい。

## 【0086】

次に、本発明の第1～第3の体積ホログラム積層体を作製するにあたって使用される第1～第3の体積ホログラム積層体作製用ラベルについて、その断面の層構成を図6に、また、第4の体積ホログラム積層体を作製するにあたって使用される第4の体積ホログラム積層体作製用ラベルについて、その断面の層構成を図7に示す。図中、10は体積ホログラム積層体作製用ラベル、11は剥離紙であり、図1、図2と同一符号は同一内容を示す。

## 【0087】

本発明の第1～第3の体積ホログラム積層体作製用ラベルは、上述した第1の～第3の体積ホログラム積層体の作製に使用されるものであり、図5に示す如く、剥離紙11上に第1粘着剤層3、体積ホログラム層5、第2粘着剤層4、表面保護フィルム6を積層したものであり、また、第4の体積ホログラム積層体作製用ラベルは、上述した第4の体積ホログラム積層体の作製に使用されるものであり、図6に示す如く、体積ホログラム層5と第2粘着剤層4との間に記録波長シフト用フィルム7を介在させたものである。なお、図7においては、記録波長シフト用フィルム7は体積ホログラム層5と第2粘着剤層4との間に設けたが、体積ホログラム層5と第1粘着剤層3との間に設けてもよい。

## 【0088】

剥離紙11としては、通常使用される剥離紙の他に、ポリエチレンテレフタレートフィルム表面をフッ素系離型剤、シリコーン系離型剤により離型処理した離型性フィルムを使用してもよく、また、剥離紙の粘着剤層側でない面には、ラベルの横からはみ出した粘着剤によるブロッキングを避けるために剥離処理を施しておくとよい。また、積層体を適宜の大きさで剥離紙から剥離できるように、積層体は所謂「半抜き加工」されていてもよく、また、剥離紙にミシン目等の切れ目を入れておいてもよい。

## 【0089】

ラベル10は、剥離紙11を剥離した後、第1粘着剤層3側から、基材上に積層され、図1、図2に示される第1～第4の体積ホログラム積層体が作製される。

## 【0090】

## 【実施例】

以下、本発明を実施例により説明する。

## (実施例1)

(透明保護フィルム／第2粘着剤層／シリコンセパレータの作製)

シリコンセパレータ（東京セロファン（株）製「S P - P E 0 5」膜厚 $50\mu$ m）上に、下記組成

・アクリル系粘着剤（日本カーバイド社製「ニッセツPE-118」）

・・・ 100重量部

・メチルエチルケトン ・・・ 30重量部

・トルエン ・・・ 15重量部

・酢酸エチル ・・・ 15重量部

・イソシアネート系架橋剤（日本カーバイド社製「ニッセツCK-101」）

・・・ 2重量部

の粘着剤溶液を乾燥膜厚 $15\mu m$ となるようにコンマコーテーで塗布した。これにポリエチレンテレフタレートフィルム（東レ（株）製「ルミラーT-60、膜厚 $50\mu m$ ）をラミネートした。

#### 【0091】

（シリコンセパレータA／第1粘着剤層／シリコンセパレータBの作製）

シリコンセパレータA（東京セロファン（株）製「SP-PET05」膜厚 $50\mu m$ ）上に、下記組成

・アクリル系粘着剤（日本カーバイド社製「ニッセツPE-118」）

・・・ 100重量部

・メチルエチルケトン ・・・ 30重量部

・トルエン ・・・ 15重量部

・酢酸エチル ・・・ 15重量部

・トリメチロールプロパントリアクリレート ・・・ 3重量部

の粘着剤溶液を乾燥膜厚 $15\mu m$ となるようにコンマコーテーで塗布した。これにシリコンセパレータB（東京セロファン（株）製「SP-PET02」膜厚 $50\mu m$ ）をラミネートした。

#### 【0092】

（ホログラム記録フィルムの作製）

ポリエチレンテレフタレートフィルム（PETフィルム： $50\mu m$ ）／ホログラム記録材料／ポリ塩化ビニルフィルムの積層体からなるホログラム記録フィルム（オムニデックス706M；デュポン社製）にリップマンホログラムを $488nm$ アルゴンレーザーで記録した。

## 【0093】

(ホログラム積層体の作製)

上記で得たホログラム記録フィルムのポリ塩化ビニルフィルムを剥離し、また、上記で得たシリコンセパレータA／第1粘着剤層／シリコンセパレータBからシリコンセパレータAを剥離して、両者をラミネートし、PETフィルム／ホログラム記録材料／第1粘着剤層／シリコンセパレータBを得た。

## 【0094】

この積層体からPETフィルムを剥離し、また、上記で得た透明保護フィルム／第2粘着剤層／シリコンセパレータのシリコンセパレータを剥離して両者をラミネートし、透明保護フィルム／第2粘着剤層／ホログラム記録材料／第1粘着剤層／シリコンセパレータBからなる本発明の体積ホログラム積層体ラベルを得た。

## 【0095】

このラベルを140℃で15分加熱し、分光特性を評価したところ、その再生波長は487nmであり、記録波長との△λは-1nmであり、一致性に優れるものであった。

## 【0096】

(実施例2)

実施例1における（シリコンセパレータA／第1粘着剤層／シリコンセパレータB）にかえて、シリコンセパレータA（東京セロファン（株）製「S P - P E T 0 5」膜厚 $50\mu m$ ）上に、下記組成

・アクリル系粘着剤（日本カーバイド社製「ニッセツP E - 118」）	· · · 100重量部
・メチルエチルケトン	· · · 30重量部
・トルエン	· · · 15重量部
・酢酸エチル	· · · 15重量部
・フタル酸ジブチル	· · · 3重量部

の粘着剤溶液を乾燥膜厚 $15\mu m$ となるようにコンマコーテーで塗布した。これにシリコンセパレータB（東京セロファン（株）製「S P - P E T 0 2」膜厚

50 μm) をラミネートしたものを使用し、また、ホログラム記録フィルムとして、ポリエチレンテレフタレートフィルム (PETフィルム: 50 μm) / ホログラム記録材料 / ポリ塩化ビニルフィルムの積層体からなるホログラム記録フィルム (オムニデックス706M; デュポン社製) にリップマンホログラムを514 nmアルゴンレーザーで記録した以外は、実施例1と同様にして本発明の体積ホログラム積層体ラベルを得た。

## 【0097】

このラベルを140°Cで15分加熱し、分光特性を評価したところ、その再生波長は510 nmであり、記録波長との△λは-4 nmであり、一致性に優るものであった。

## 【0098】

## (実施例3)

実施例1における (シリコンセパレータA / 第1粘着剤層 / シリコンセパレータB) にかえて、シリコンセパレータA (東京セロファン(株) 製「SP-PET05」膜厚50 μm) 上に、下記組成

・アクリル系粘着剤 (日本カーバイド社製「ニッセツPE-118」)	··· 100重量部
・メチルエチルケトン	··· 30重量部
・トルエン	··· 15重量部
・酢酸エチル	··· 15重量部
・テルペンフェノール樹脂 (ヤスハラケミカル製「YSポリスターT-80」)	··· 4重量部

の粘着剤溶液を乾燥膜厚15 μmとなるようにコンマコーテーで塗布した。これにシリコンセパレータB (東京セロファン(株) 製「SP-PET02」膜厚50 μm) をラミネートしたものを使用した以外は、実施例1と同様にして本発明の体積ホログラム積層体ラベルを得た。

## 【0099】

このラベルを140°Cで15分加熱し、分光特性を評価したところ、その再生波長は490 nmであり、記録波長との△λは+2 nmであり、一致性に優れる

ものであった。

## 【0100】

## (実施例4)

実施例1における(シリコンセパレータA／第1粘着剤層／シリコンセパレータB)にかえて、シリコンセパレータA(東京セロファン(株)製「S P - P E T 0 5」膜厚 $50\mu m$ )上に、下記組成

- ・アクリル系粘着剤(日本カーバイド社製「ニッセツP E - 1 1 8」)

· · · 1 0 0 重量部

- ・メチルエチルケトン · · · 3 0 重量部

- ・トルエン · · · 1 5 重量部

- ・酢酸エチル · · · 1 5 重量部

- ・非イオン系界面活性剤(花王(株)製「レオドールt w - S 3 2 0」)

· · · 3. 5 重量部

の粘着剤溶液を乾燥膜厚 $15\mu m$ となるようにコンマコーテーで塗布した。これにシリコンセパレータB(東京セロファン(株)製「S P - P E T 0 2」膜厚 $50\mu m$ )をラミネートしたものを使用し、また、ホログラム記録フィルムとして、ポリエチレンテレフタレートフィルム(P E Tフィルム： $50\mu m$ )／ホログラム記録材料／ポリ塩化ビニルフィルムの積層体からなるホログラム記録フィルム(オムニデックス706M；デュポン社製)にリップマンホログラムを $514nm$ アルゴンレーザーで記録した以外は、実施例1と同様にして本発明の体積ホログラム積層体ラベルを得た。

## 【0101】

このラベルを $140^{\circ}C$ で15分加熱し、分光特性を評価したところ、その再生波長は $512nm$ であり、記録波長との $\Delta\lambda$ は $-2nm$ であり、一致性に優るものであった。

## 【0102】

## (実施例5)

実施例1における(シリコンセパレータA／第1粘着剤層／シリコンセパレータB)にかえて、シリコンセパレータA(東京セロファン(株)製「S P - P E

T 0 5」膜厚 $50\mu\text{m}$ )上に、下記組成

・アクリル系粘着剤(日本カーバイド社製「ニッセツPE-118」)	· · · 100重量部
・メチルエチルケトン	· · · 30重量部
・トルエン	· · · 15重量部
・酢酸エチル	· · · 15重量部
・ポリエチレングリコール(純正化学(株)製「ポリエチレングリコール400」、重量平均分子量400)	· · · 5重量部

の粘着剤溶液を乾燥膜厚 $15\mu\text{m}$ となるようにコンマコーテーで塗布した。これにシリコンセパレータB(東京セロファン(株)製「SP-PET02」膜厚 $50\mu\text{m}$ )をラミネートしたものを使用した以外は、実施例1と同様にして本発明の体積ホログラム積層体ラベルを得た。

#### 【0103】

このラベルを $140^\circ\text{C}$ で15分加熱し、分光特性を評価したところ、その再生波長は $487\text{nm}$ であり、記録波長との $\Delta\lambda$ は $-1\text{nm}$ であり、一致性に優れるものであった。

#### 【0104】

##### (実施例6)

実施例1における(シリコンセパレータA/第1粘着剤層/シリコンセパレータB)にかえて、シリコンセパレータA(東京セロファン(株)製「SP-PE-T05」膜厚 $50\mu\text{m}$ )上に、下記組成

・アクリル系粘着剤(日本カーバイド社製「ニッセツPE-118」)	· · · 100重量部
・メチルエチルケトン	· · · 30重量部
・トルエン	· · · 15重量部
・酢酸エチル	· · · 15重量部
・ポリプロピレングリコール(純正化学(株)製「ポリプロピレングリコール400」、重量平均分子量400)	· · · 3重量部

の粘着剤溶液を乾燥膜厚 $15\mu\text{m}$ となるようにコンマコーテーで塗布した。こ

れにシリコンセパレータB（東京セロファン（株）製「S P - P E T 0 2」膜厚 $50\mu m$ ）をラミネートしたものを使用した以外は、実施例1と同様にして本発明の体積ホログラム積層体ラベルを得た。

【0105】

このラベルを $140^{\circ}C$ で15分加熱し、分光特性を評価したところ、その再生波長は $489 nm$ であり、記録波長との $\Delta\lambda$ は $+1 nm$ であり、一致性に優れるものであった。

【0106】

(実施例7)

実施例1における、ホログラム記録フィルムにかえて、P E T フィルム／ホログラム記録材料／P E T フィルムからなるホログラム記録フィルム（H R F 8 0 0 x 0 0 1；デュポン社製）に、 $476 nm$ 、 $532 nm$ 、 $647 nm$ のそれぞれの波長を持ったレーザーを使用して、フルカラーリップマンホログラムを記録した。

【0107】

得られたホログラム記録フィルムを使用して、実施例1同様に、透明保護フィルム／第2粘着剤層／ホログラム記録材料／第1粘着剤層／シリコンセパレータBからなる本発明の体積ホログラム積層体ラベルを得た。

【0108】

このラベルを $140^{\circ}C$ で15分加熱し、分光特性を評価したところ、その再生波長は $474 nm$ 、 $535 nm$ 、 $642 nm$ であり、記録波長との一致性に優れるものであった。

【0109】

(実施例8)

(ホログラム記録フィルムの作製)

P E T フィルム／ホログラム記録材料／ポリ塩化ビニルフィルムの積層体からなるホログラム記録フィルム（オムニデックス706M；デュポン社製）にリップマンホログラムを $488 nm$ アルゴンレーザーで記録した。

## 【0110】

(ホログラム積層体の作製)

上記で得たホログラム記録フィルムのポリ塩化ビニルフィルムを剥離し、また、セパレータ／粘着剤層／P E T フィルム／粘着剤層／セパレータからなるアクリル系両面粘着シート（日東電工（株）製「MC 2070」）の一方のセパレータを剥離して両者をラミネートし、P E T フィルム／ホログラム記録層／粘着剤層／P E T フィルム／粘着剤層／セパレータを得た。

## 【0111】

この積層体からP E T フィルムを剥離し、P E T フィルム／粘着剤層からなるアクリル系粘着フィルム（リンテック（株）製「フジクリア50PLシン」）をラミネートし、P E T フィルム／第2粘着剤層／ホログラム記録層／第1粘着剤層／P E T フィルム／粘着剤層／セパレータからなる本発明の体積ホログラム積層体ラベルを得た。

## 【0112】

このラベルを140℃で15分加熱し、分光特性を評価したところ、その再生波長は490nmであり、記録波長との一致性に優れるものであった。

## 【0113】

(実施例9)

体積ホログラム積層体における再生波長として、550nm（緑）、610nm（赤）が得られるように、下記のごとく、体積ホログラム積層体を作製した。

(P E T フィルム／第1粘着剤層／シリコンセパレータの作製)

シリコンセパレータ（東京セロファン（株）製「SP-P E 05」膜厚50μm）上に、下記組成

- ・アクリル系粘着剤（日本カーバイド社製「ニッセツP E - 118」）
  - · · 100重量部
- ・メチルエチルケトン · · · 30重量部
- ・トルエン · · · 15重量部
- ・酢酸エチル · · · 15重量部
- ・イソシアネート系架橋剤（日本カーバイド社製「ニッセツC K - 101」）

## ... 16重量部

の粘着剤溶液を直ちに乾燥膜厚 $1.5 \mu\text{m}$ となるようにコンマコーテーで塗布した。これにポリエチレンテレフタレートフィルム（東レ（株）製「ルミラーT-60、膜厚 $50 \mu\text{m}$ ）をラミネートした。

## 【0114】

（シリコンセパレータA／第2粘着剤層／シリコンセパレータBの作製）

シリコンセパレータA（東京セロファン（株）製「SP-PET05」膜厚 $50 \mu\text{m}$ ）上に、下記組成

・アクリル系粘着剤（日本カーバイド社製「ニッセツPE-118」）	... 100重量部
・メチルエチルケトン	... 30重量部
・トルエン	... 15重量部
・酢酸エチル	... 15重量部
・トリメチロールプロパントリアクリレート	... 12重量部

の粘着剤溶液を直ちに乾燥膜厚 $1.5 \mu\text{m}$ となるようにコンマコーテーで塗布した。これにシリコンセパレータB（東京セロファン（株）製「SP-PET02」膜厚 $50 \mu\text{m}$ ）をラミネートした。

## 【0115】

（ホログラム記録フィルムの作製）

ポリエチレンテレフタレートフィルム（PETフィルム： $50 \mu\text{m}$ ）／ホログラム記録材料／PETフィルムの積層体からなるホログラム記録フィルム（オムニデックス706M；デュポン社製）にリップマンホログラムを $458 \text{ nm}$ および $514 \text{ nm}$ アルゴンレーザーで記録した。

## 【0116】

（ホログラム積層体の作製）

PETフィルム／記録波長シフト用フィルム／PETフィルムの積層体（デュポン社製「OMNIDEX CTFフィルム」）から、一方のPETフィルムを剥離し、また、上記で得たホログラム記録フィルムから一方のPETフィルムを剥離し、両者をラミネートし、PETフィルム／記録波長シフト用フィルム／ホ

ログラム層／P E T フィルムを得、これを100℃で15分間加熱した。

【0117】

ついで、ホログラム層側のP E T フィルムを剥離し、上記で得たシリコンセパレータA／第2粘着剤層／シリコンセパレータBからシリコンセパレータAを剥離し、両者をラミネートした後、記録波長シフト用フィルム側のP E T フィルムを剥離し、上記で得たP E T フィルム／第1粘着剤層／シリコンセパレータからシリコンセパレータを剥離して両者をラミネートし、P E T フィルム／第1粘着剤層／記録波長シフト用フィルム／ホログラム層／第2粘着剤層／シリコンセパレータBからなる本発明の体積ホログラム積層体ラベルを得た。

【0118】

このラベルを24時間室温で放置し、分光特性を評価したところ、その再生波長は552nm、613nmであり、所望とする再生波長とほぼ一致した。

【0119】

(実施例10)

体積ホログラム積層体における再生波長として、550nm(緑)が得られるように、下記のごとく、体積ホログラム積層体を作製した。

【0120】

実施例9におけるホログラム記録フィルムの作製に際して、ポリエチレンテレフタレートフィルム(P E T フィルム: 50μm)／ホログラム記録材料／P E T フィルムの積層体からなるホログラム記録フィルム(オムニデックス706M; デュポン社製)にリップマンホログラムを514nmアルゴンレーザーで記録した以外は、実施例9と同様にして体積ホログラム積層体ラベルを作製した。

【0121】

このラベルを24時間室温で放置し、分光特性を評価したところ、その再生波長は553nmであり、所望とする再生波長とほぼ一致した。

【0122】

(比較例)

実施例1における透明保護フィルム／第2粘着剤層／シリコンセパレータを用意した。

【0123】

(シリコンセパレータA／第1粘着剤層／シリコンセパレータBの作製)

実施例1におけるシリコンセパレータA／第1粘着剤層／シリコンセパレータBに代えて、その第1粘着剤層をTMP TAを含有させない塗液とし、シリコンセパレータA上に乾燥膜厚15μmとなるようにコンマコーテーで塗布し、これにシリコンセパレータB(東京セロファン(株)製「SP-PET02」膜厚50μm)をラミネートし、積層体を得た。

【0124】

他は、実施例1と同様にして、透明保護フィルム／第2粘着剤層／ホログラム記録材料／第1粘着剤層／シリコンセパレータBからなる体積ホログラム積層体ラベルを得た。

【0125】

このラベルを140℃で15分加熱し、分光特性を評価したところ、その再生波長は462nmであり、記録波長からは大きくずれるものであった。

【0126】

【発明の効果】

本発明の体積ホログラム積層体及び体積ホログラム積層体作製用ラベルは、記録された色みに対して、実際にホログラムから再生される画像情報の色みとの差が少ないものとでき、また、再生波長を所望のものに制御することを可能とするものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の第1～第3の体積ホログラム積層体をその断面図で説明するための図である。

【図2】 本発明の第4の体積ホログラム積層体をその断面図で説明するための図である。

【図3】 粘着剤層におけるトリメチロールプロパントリアクリレート添加量と得られた体積ホログラム層における記録波長からの波長シフト量との関係を説明するための図である。

【図4】 粘着剤層における分子量を相違する各種のポリエチレングリコールの添加量と得られた体積ホログラム層における記録波長からの波長シフト量との関係を説明するための図である。

【図5】 粘着剤層における分子量を相違する各種のポリプロピレングリコール添加量と得られた体積ホログラム層における記録波長からの波長シフト量との関係を説明するための図である。

【図6】 本発明の第1～第3の体積ホログラム積層体作製用ラベルをその断面図で説明するための図である。

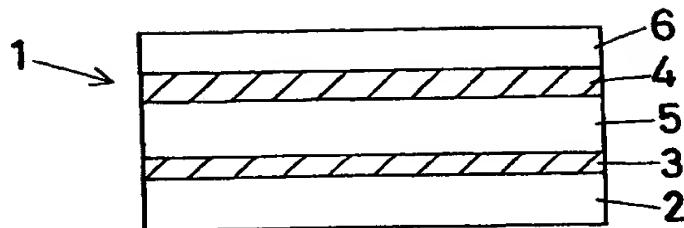
【図7】 本発明の第4の体積ホログラム積層体作製用ラベルをその断面図で説明するための図である。

【符号の説明】

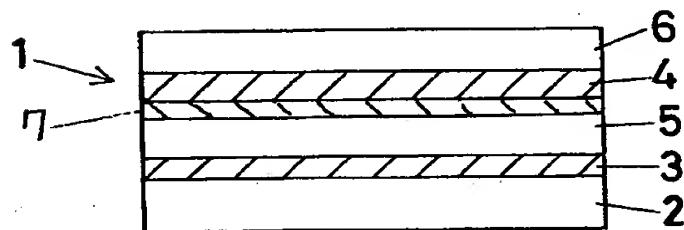
1は体積ホログラム積層体、2は基材、3は第1粘着剤層、4は第2粘着剤層、5は体積ホログラム層、6は表面保護フィルム、7は記録波長シフト用フィルム、10は体積ホログラム積層体作製用ラベル、11は剥離シートである。

【書類名】 図面

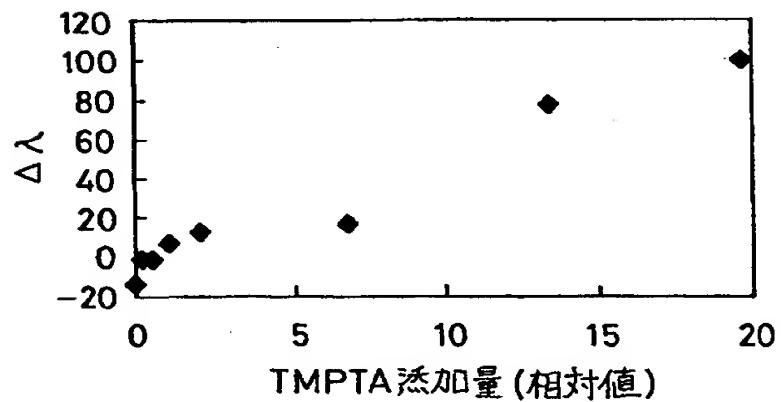
【図 1】



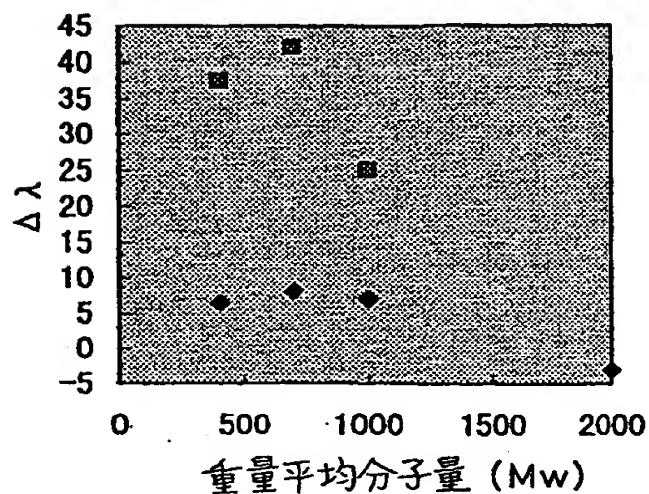
【図 2】



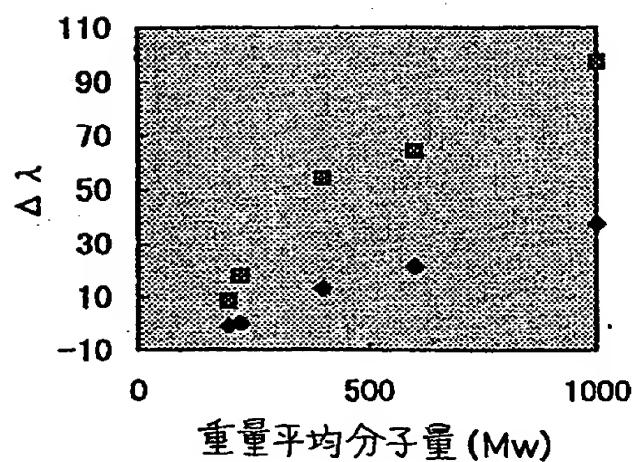
【図 3】



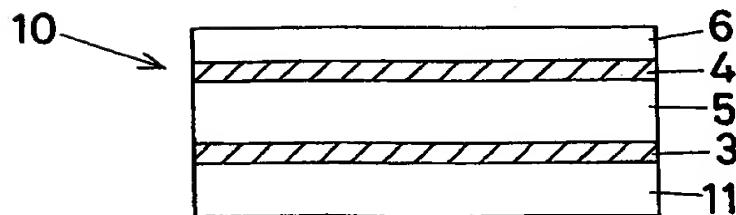
【図4】



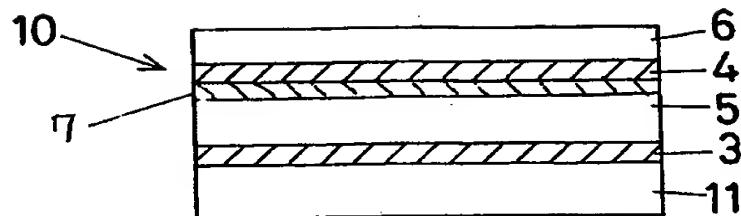
【図5】



【図6】



【図7】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明は、所望の再生波長を制御し、任意に設定できる体積ホログラム積層体および体積ホログラム積層体作製用ラベルの提供にあり、単色、またはフルカラーのホログラム体や液晶光学素子におけるカラーフィルタへの適用に優れている。

【解決手段】 本発明の体積ホログラム積層体1は、基材上2に、第1粘着剤層3、体積ホログラム層5、第2粘着剤層4、表面保護フィルム6が順次積層された体積ホログラム積層体において、該第1及び／又は第2粘着剤層中に体積ホログラム層に対する記録波長シフト物質を含有させ、該記録波長シフト物質の層間での移動により体積ホログラム層に記録されたホログラム記録の再生波長を制御したものである。

【選択図】 図3

【書類名】 職權訂正データ  
 【訂正書類】 特許願

## &lt;認定情報・付加情報&gt;

## 【特許出願人】

【識別番号】 000002897  
 【住所又は居所】 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号  
 【氏名又は名称】 大日本印刷株式会社  
 【代理人】 申請人  
 【識別番号】 100095120  
 【住所又は居所】 東京都台東区上野3丁目16番3号 上野鈴木ビル  
 【氏名又は名称】 (7階) 梓特許事務所  
 内田 亘彦

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100088041  
 【住所又は居所】 東京都台東区上野3丁目16番3号 上野鈴木ビル  
 【氏名又は名称】 (7階) 梓特許事務所  
 阿部 龍吉

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100092495  
 【住所又は居所】 東京都台東区上野3丁目16番3号 上野鈴木ビル  
 【氏名又は名称】 (7階) 梓特許事務所  
 蜂川 昌信

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100092509  
 【住所又は居所】 東京都台東区上野3丁目16番3号 上野鈴木ビル  
 【氏名又は名称】 (7階) 梓特許事務所  
 白井 博樹

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100095980  
 【住所又は居所】 東京都台東区上野3丁目16番3号 上野鈴木ビル  
 【氏名又は名称】 (7階) 梓特許事務所  
 菅井 英雄

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100094787  
 【住所又は居所】 東京都台東区上野3丁目16番3号 上野鈴木ビル  
 【氏名又は名称】 (7階) 梓特許事務所  
 青木 健二

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100097777  
【住所又は居所】 東京都台東区上野3丁目16番3号 上野鈴木ビル  
（7階）梓特許事務所  
【氏名又は名称】 薩澤 弘  
【選任した代理人】  
【識別番号】 100091971  
【住所又は居所】 東京都台東区上野3丁目16番3号 上野鈴木ビル  
（7階）梓特許事務所  
【氏名又は名称】 米澤 明

出願人履歴情報

識別番号 [00002897]

1. 変更年月日 1990年 8月27日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

氏 名 大日本印刷株式会社